

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 2001-458183/ 200150 |
XR- <XRAM> C01-138685|
TI- Flowable defoaming granulate for solid detergent, rinsing and washing compositions, comprises soft and hard waxes together with a silicone and a carrier|
PA- COGNIS DEUT GMBH (COGN-N); COGNIS DEUT GMBH & CO KG (COGN-N)|
AU- <INVENTORS> FABRY B; SCHMID K; STANISLOWSKI D; SCHMID K H|
NC- 021|
NP- 003|
PN- DE 19953797 A1 20010517 DE 1053797 A 19991109 200150 B|
PN- WO 200134746 A1 20010517 WO 2000EP10686 A 20001031 200150
PN- EP 1228180 A1 20020807 EP 2000981219 A 20001031 200259
 <AN> WO 2000EP10686 A 20001031|
AN- <LOCAL> DE 1053797 A 19991109; WO 2000EP10686 A 20001031; EP 2000981219
 A 20001031; WO 2000EP10686 A 20001031|
AN- <PR> DE 1053797 A 19991109|
FD- WO 200134746 A1 C11D-003/37
 <DS> (National): JP US
 <DS> (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
FD- EP 1228180 A1 C11D-003/37 Based on patent WO 200134746
 <DS> (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT
 SE|
LA- DE 19953797(14); WO 200134746(G); EP 1228180(G)|
DS- <NATIONAL> JP US|
DS- <REGIONAL> AT; BE; CH; CY; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC;
 NL; PT; SE; LI|
AB- <PN> DE 19953797 A1|
AB- <NV> NOVELTY - A defoaming granulate for solid detergent, rinsing and
 washing compositions comprises:
 (a) a soft wax of melting point 35-50degreesC;
 (b) a hard wax of melting point above 50degreesC;
 (c) a silicone; and
 (d) a carrier.|
AB- <BASIC> DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for
 production of a defoaming granulate for solid detergent, rinsing and
 washing compositions by:
 (i) contacting an aqueous emulsion of a silicone with a soft
 wax/hard wax/carrier pre-product and then drying in a fluidized bed and
 granulating; or
 (ii) by spray drying an aqueous composition of (a)- (d); or
 (iii) fluidized bed drying an aqueous composition of (a)- (d).
 USE - Preventing foaming in solid surfactant compositions such as
 detergent, rinsing and washing tablets containing high foaming anionic
 or difficult-to-defoam nonionic surfactants.
 ADVANTAGE - The defoaming granulate is non-dusting and has good
 flow properties. It retains its effectiveness when subjected to
 pressing processes in roller-compacting or tableting and is active
 over the whole washing cycle with anionic and nonionic
 surfactant-containing solid compositions.
 pp; 14 DwgNo 0/0|
AB- <TF> TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: Wax
 (a) is a petrolate or hydrogenated product of a petrolate, while wax
 (b) is a bisamide, fatty acid or alcohol, carboxylic acid ester and/or
 paraffin wax.
 Preferred Composition: Comprises (by wt.) (a) (5-25%), (b) (1-10%);
 (c) (1-10%); and (d) (to make up to 100%). The granulate size is
 0.4-1.5mm.
 POLYMERS - Preferred Materials: Silicone (c) is a

BEST AVAILABLE COPY

polydiorganosiloxane.

Preferred Composition: Comprises (by wt.) (a) (5-25%), (b) (1-10%); (c) (1-10%); and (d) (to make up to 100%). The granulate size is 0.4-1.5mm. |

DE- <TITLE TERMS> FLOW; DEFOAM; GRANULE; SOLID; DETERGENT; RINSE; WASHING; COMPOSITION; COMPRISE; SOFT; HARD; WAX; SILICONE; CARRY |

DC- A26; A97; D25 |

IC- <MAIN> C11D-003/37; C11D-007/26 |

IC- <ADDITIONAL> C11D-003/18; C11D-003/32; C11D-007/60; C11D-011/02 |

MC- <CPI> A12-W12A; A12-W12B; D11-B08; D11-B11; D11-D03 |

FS- CPI ||

?

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift DE 199 53 797 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 11 D 7/26
C 11 D 7/60

21 Aktenzeichen: 199 53 797.6
22 Anmeldetag: 9. 11. 1999
43 Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 199 53 797 A 1

71 Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Schmid, Karl-Heinz, Dr., 40822 Mettmann, DE;
Fabry, Bernd, Dr., 41352 Korschenbroich, DE;
Stanislawski, Detlef, 40822 Mettmann, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Entschäumergranulate

57 Vorgeschlagen werden Entschäumergranulate für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend
(a) mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C,
(b) mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
(c) Silicone und
(d) Trägermaterialien.

DE 199 53 797 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft neue Entschäumergranulate für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung der Granulate zur Herstellung von festen oberflächenaktiven Zubereitungen.

Stand der Technik

Waschmittel für die Haushaltswäsche und die industrielle Wäsche, aber auch Spül- und Reinigungsmittel, enthalten im allgemeinen organische Tenside, Builder sowie zahlreiche organische und anorganische Additive. Die für die Wäsche eingesetzten Tenside neigen gewöhnlich während des Einsatzes zur Schaumentwicklung, was sich negativ auf das Reinigungsergebnis auswirkt. Daher besteht ein praktisches Bedürfnis, die Schaumentwicklung während des Einsatzes zu kontrollieren. Als besonders geeignete Entschäumer haben sich dabei Silicone erwiesen, die in der Regel auf Trägermaterialien aufgebracht und gegebenenfalls mit weiteren organischen entschäumend wirkenden Substanzen beschichtet in festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

So ist aus der DE 31 28 631 A1 die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Siliconentschäumern, die mikroverkapselt sind, bekannt. Dabei wird das Silicon in einer wäßrigen Dispersion eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion – getrennt von den übrigen in Wasser gelösten bzw. dispergierten Waschmittelbestandteilen – über eine besondere Leitung der Sprühtrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen zum Beispiel Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere in Frage. Die Bildung von Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, zum Beispiel durch Granulierung hergestellte Waschmittel scheint bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf die europäische Patentschrift EP 0094250 B2 (Unilever) hingewiesen, aus der ein Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten bekannt ist, bei dem man eine Mischung aus Siliconen und Paraffinwachsen in einem organischen Lösungsmittel herstellt und diese dann auf ein Absorbens aufsprüht. Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE 37 32 947 A1 sind Entschäumer, welche Paraffine, mikrokristalline Paraffine und Diamide enthalten. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 sind Entschäumer bekannt, wobei auf Stärke als Trägermaterial eine Mischung aus Siliconen und Fettalkoholen, Fettsäuren oder Glycerinmonoester mit speziellen Schmelzpunkten aufgebracht wird.

Allen diesen Entschäumern ist gemeinsam, daß ihre Herstellung mit Problemen behaftet ist und die Produkte insbesondere bei der Schaumregulierung von Waschmitteltabletten versagen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Entschäumergranulate für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die sich unter anderem dadurch auszeichnen, daß sie gut rieselfähig und nicht stauend sind. Insbesondere sollten sie jedoch auch solche Waschmittel, zumal in Form von Tabletten, zuverlässig, d. h. über den gesamten Verlauf des Waschvorgangs entschäumen, die besonders stark schäumende anionische Tenside und/oder besonders schwer zu entschäumende nichtionische Tenside enthalten.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Entschäumergranulate für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend

- (a) mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C,
- (b) mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C,
- (c) Silicone und
- (d) Trägermaterialien.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter Einsatz der erfindungsgemäßen Entschäumergranulate auch insbesondere solche Waschmittel zuverlässig entschäumt werden können, welche größere Mengen an besonders stark schäumenden anionischen und besonders schwer zu entschäumenden nichtionischen Tensiden enthalten. Ein besonderer Vorteil besteht weiterhin darin, daß der Entschäumereffekt auch dann erhalten bleibt, wenn die Zubereitungen beispielsweise durch Walzenkompaktierung oder Tablettierung verpreßt werden.

Weichwachse

Weichwachse, die die Komponente (a) bilden und einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C aufweisen, zählen vorzugsweise zu der Gruppe der Petrolate und deren Hydrierprodukte. Sie setzen sich mikrokristallinen Paraffinen und bis zu 70 Gew.-% Öl zusammen, besitzen eine salbenartige bis plastisch feste Konsistenz und stellen bitumenfreie Rückstände aus der Erdölverarbeitung dar. Besonders bevorzugt sind Destillationsrückstände (Petrolatumstock) bestimmter paraffinbasischer und gemischtbasischer Rohöle, die zu Vaseline weiterverarbeitet werden.

Hartwachse

Als Hartwachse, die die Entschäumerkomponente (b) darstellen, sind solche wachsartigen Stoffe zu verstehen, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 50°C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 56°C und insbesondere über 70°C aufweisen. Die Hartwachse sind in Wasser praktisch nicht löslich, d. h. bei 20°C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf.

Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachs oder Mischungen derselben. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluyldiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bispalmitoyl-ethylendiamin, Bistearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins. Geeignete Carbonsäureester leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Vinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Methanol, Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester sind Bienen- und Carnaubawachs, wobei letzteres ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, darstellt. Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 14 bis 18 C-Atomen. Geeignete Fettalkohole als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Das im Sinne der Erfindung bevorzugte Paraffinwachs als weitere Entschäumerverbindung stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25°C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Vorzugsweise handelt es sich beispielsweise um aus Destillationsrückständen paraffin- und gemischtbasischer Rohöle und Zylinderödestillate mittels Lösungsmittel abgeschiedene bitumenfreie, öltartige bis feste Kohlenwasserstoffe. Sie sind von halbfester, zügiger, klebriger bis plastisch-fester Konsistenz und besitzen Schmelzpunkte zwischen 50 und 70°C. Diese Petrolate stellen die wichtigste Ausgangsbasis für die Herstellung von Mikrowachsen dar. Weiterhin geeignet sind die aus hochviskosen, paraffinhaltigen Schmierödestillaten bei der Entparaffinierung abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffe mit Schmelzpunkten zwischen 63 und 79°C. Bei diesen Petrolaten handelt es sich um Gemische aus mikrokristallinen Wachsen und hochschmelzenden n-Paraffinen. Eingesetzt werden können beispielsweise auch die aus EP 0309931 A1 bekannten Paraffinwachs-gemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62°C bis 90°C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42°C bis 56°C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35°C bis 40°C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 50°C bis 90°C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachs-gemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei Paraffinwachsen der Komponente (b) liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachs-gemische bei 30°C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40°C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60°C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80°C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90°C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachs erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachs-gemischen noch unter 85°C, insbesondere bei 75°C bis 82°C. Im Sinne der Erfindung werden insbesondere die Paraffinwachs der geschilderten Art eingesetzt.

Silicone

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geeignete Silicone, die die Komponente (c) bilden, übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane und insbesondere Polydimethylsiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und weisen einen Oligomerisierungsgrad von 40 bis 1500 auf. Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Weiterhin geeignet sind amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. In der Regel enthalten die Silicone im allgemeinen

und die Polydiorganosiloxane im besonderen feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselensäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25°C (Spindel 1, 10 Upm) im Bereich von 5000 mPa · s bis 30 000 mPa · s, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPa · s. Vorzugsweise werden die Silicone in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesetzt. In der Regel gibt man das Silicon zu vorgelegtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wäßrigen Siliconemulsionen Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Diese können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbesondere geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nichtionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40. In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von circa 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% – berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Der Gehalt an Siliconen der beschriebenen Art in den wäßrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% – berechnet als Silicone und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wäßrigen Siliconemulsionen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% – bezogen auf Siliconemulsion – enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten Mengen. Zur Herstellung der wäßrigen Siliconemulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man die gegebenenfalls vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen läßt, bevor die Zugabe der Silicone erfolgt. Das Einarbeiten der Silicone erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungsvorrichtungen.

Trägermaterialien

Als Trägermaterial (Komponente d) können im Sinne der Erfindung alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien eingesetzt werden. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien Alkalicarbonat, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO₂ von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Im Sinne der Erfindung werden als Träger besonders bevorzugt die native Stärke, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzelne oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Carboxymethylcellulose, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat, Zeolithen, Polycarboxylate, insbesondere Poly(meth)acrylat, und Celluloseether und nativer Stärke. Die Trägermaterialien können folgendermaßen zusammengesetzt sein:

- 0 bis 2 Gew.-% Celluloseether
- 0 bis 75 Gew.-% native Stärke
- 0 bis 30 Gew.-% Alkalisilicat
- 0 bis 75 Gew.-% Alkalisulfat
- 0 bis 95 Gew.-% Alkalicarbonat
- 0 bis 95 Gew.-% Zeolithe
- 0 bis 5 Gew.-% Polycarboxylate, wobei sich die Summe zu 100 Gew.-% addieren muß.

Entschäumergranulate

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Entschäumergranulate

(a) 5 bis 25, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 15 Gew.-% mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C,

- (b) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C.
- (c) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Silicone und
- (d) ad 100 Gew.-% Trägermaterialien

enthalten.

5

Herstellverfahren

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, bei dem man Silicone in Form wäßriger Emulsionen auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Weichwachsen, Hartwachsen und Trägermaterialien aufbringt und die Produkte gleichzeitig in der Wirbelschicht trocknet und granuliert. Alternativ können auch wäßrige Zubereitungen aus den vier Bestandteilen in konventioneller Weise einer Sprühtrocknung oder einer Trocknung im Fließbett unterworfen werden.

Im Sinne einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zunächst ein Vorprodukt aus den Trägermaterialien und den Entschäumerwachsen hergestellt. Der Gewichtsanteil an Trägermaterialien beträgt vorzugsweise 20 bis 98 Gew.-%, insbesondere 35 bis 95 Gew.-%, und der der Weich- und Hartwachse in Summe vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 65 Gew.-% – berechnet auf Vorprodukt. Das Trägermaterial kann in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung erzeugt werden. Die Wachse können beispielsweise durch Aufbringen der geschmolzenen wachsartigen Entschäumersubstanzen auf das sprühgetrocknete, körnige Trägermaterial, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere in Form eines Sprays aufgebracht werden. Das Trägermaterial, wird dabei vorzugsweise durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Die Herstellung der Vorprodukte kann in einer weiteren Ausgestaltung derart erfolgen, daß man das Trägermaterial in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, die Wachse darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion kann ein wasserlöslicher, nichttensidischer Dispersionsstabilisator in Form eines in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinylether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlämmung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Vorprodukt. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit der Trägermaterialien 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen. Dabei ist die Trocknung durch im Gleichstrom mit dem Sprühgut geführte Trocknungsgase bevorzugt, da so insbesondere bei paraffinhaltigen Vorprodukten der auf die potentielle Heißluftflüchtigkeit einiger Bestandteile des Paraffins zurückzuführende Aktivitätsverlust auf ein Minimum gesenkt werden kann.

Das Aufsprühen der wäßrigen Siliconemulsionen auf das Vorprodukt erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise kontinuierlich auf das feste Vorprodukt unter gleichzeitigem Trocknen und Granulieren in einer Wirbelschicht, insbesondere in einer kontinuierlich arbeitenden Wirbelschicht nach dem sogenannten SKET-Verfahren. Dabei werden die wäßrigen Siliconemulsionen über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht. Im Sinne der erfindungsgemäßen Verfahren werden gleichzeitig mit den wäßrigen Siliconemulsionen, aber separat von diesen das Vorprodukt aus Trägermaterial und wachsartigen Entschäumersubstanzen zugemischt, vorzugsweise über eine automatisch geregelte Feststoffdosierung. Die Produktströme an wäßrigen Siliconemulsion und zugemischtem Vorprodukt werden dabei so gesteuert, daß sich Entschäumergranulate ergeben, die vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-% Silicon – berechnet als Silicon und bezogen auf Entschäumergranulat – enthalten. Der zu 100 Gew.-% fehlende Rest des Entschäumergranulats ist das schon beschriebene Vorprodukt. In der Wirbelschicht trifft die wäßrige Siliconemulsion auf die zugemischten Vorprodukte unter gleichzeitigem Verdampfen des Wassers, wodurch angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren eingebrachten wäßrigen Siliconemulsionen bzw. mit den zugemischten Vorprodukten umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Das gleichzeitige Trocknen und Granulieren erfolgt in der Wirbelschicht oberhalb eines mit Durchtrittsöffnungen für die Trocknungsluft versehenen kreisrunden Anströmbodens, wobei das zu trocknende Produkt während dieser Trocknungsphase stationär über dem Anströmboden verbleibt, so daß eine Aufbaugranulierung erfolgt. Nähere Angaben zu dem sogenannten SKET-Verfahren sind in der europäischen Patentschrift EP 0603207 B1 zu finden. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, daß die entstehenden Entschäumergranulate hinsichtlich ihrer Korngröße und damit auch hinsichtlich ihres Gewichts von der anströmenden Trocknungsluft gesichtet bzw. klassiert werden, so daß solche Granulate, die die gewünschte Korngröße bzw. Gewicht erreicht haben, aus der Wirbelschicht herausfallen auf den Wirbelschichtboden in eine Austragsschleuse.

Bevorzugt eingesetzte Wirbelschichtapparate besitzen kreisrunde Bodenplatten (Anströmboden) mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m. Als Bodenplatte können Lochbodenplatten, eine Contidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) oder Lochbodenplatten eingesetzt werden, deren Löcher (Durchtrittsöffnungen) von einem Gitternetz mit Maschenweiten kleiner als 600 µm bedeckt sind. Dabei kann das Gitternetz innerhalb oder oberhalb der Durchtrittsöffnungen angeordnet sein. Vorzugsweise liegt das Gitternetz jedoch unmittelbar unterhalb der Durchtrittsöffnungen des Anströmbodens. Vorteilhafterweise ist dies so realisiert, daß eine Metall-Gaze mit der entsprechenden Maschenweite aufgesintert ist. Vorzugsweise besteht die Metallgaze aus dem gleichen Material wie der Anströmboden, insbesondere aus Edelstahl. Vorzugsweise liegt die Maschenweite des genannten Gitternetzes zwischen 200 und 400 µm.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung wird das Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung erfolgt bevorzugt mittels einem entgegengeführtem Trocknungsluft-

strom (Sichterluft), der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400°C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme ab und beträgt vorzugsweise etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120°C, vorzugsweise 65 bis 90 und insbesondere 70 bis 85°C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120°C, insbesondere unterhalb 80°C.

Die Aufenthaltszeit für das zu trocknende Produkt, welches stationär über dem Anströmboden verbleibt, liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Entschäumergranulate als getrocknet betrachtet, sofern der Gehalt an freiem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, beträgt. Bei dem bevorzugt durchgeführtem Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprühte wäßrige Silikonemulsion dient. Als Startmasse eignen sich die zugemischten Vorprodukte oder insbesondere die Entschäumergranulate selber, die bereits bei einem vorangegangenen Verfahrensablauf erhalten wurden. Insbesondere werden Entschäumergranulate mit einer Korngröße im Bereich über 0,2 und unter 0,9 mm als Startmasse eingesetzt und vorzugsweise über einen Walzenstuhl eingespeist. Bevorzugt werden die aus der Wirbelschicht erhaltenen Entschäumergranulate anschließend in einem separaten Wirbelbett abgekühlt und mittels eines Siebes klassiert in Granulate mit Korngrößen zwischen 0,4 und 1,5 mm als Gutkornfraktion, in Granulate über 1,5 mm als Überkornfraktion und in Granulate unter 0,4 mm als Unterkornfraktion. Die Granulate der Unterkornfraktion werden wieder in die Wirbelschicht zurückgeführt. Die Überkornfraktion wird gemahlen, vorzugsweise in Korngrößen unter 0,4 mm, und ebenfalls in die Wirbelschicht zurückgeführt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der neuen Entschäumergranulate zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, in welchen sie in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können.

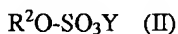
Primäre Bestandteile der unter Verwendung der Entschäumergranulate hergestellten Mittel sind anionische, nichtionische, kationische, amphotere und/oder zwitterionische Tenside, vorzugsweise sind jedoch anionische Tenside bzw. Kombinationen von anionischen und nichtionischen Tensiden zugegen. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfotettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

Bevorzugte Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (I),



in der R für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen-schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von $\text{C}_{16/18}$ -Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem SHOP-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im

Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind z.B. 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.
Unter Seifen sind schließlich Fettsäuresalze der Formel (III) zu verstehen,

R^3CO-OX (III)

in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglucoside eingesetzt.

Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (IV),

$R^4O(CH_2CHR^5O)_nH$ (IV)

in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinyllalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (V) in Betracht,

$R^6CO-(OCH_2CHR^7)_mOR^8$ (V)

in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder Methyl, R^8 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonyl-esterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z. B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestern.

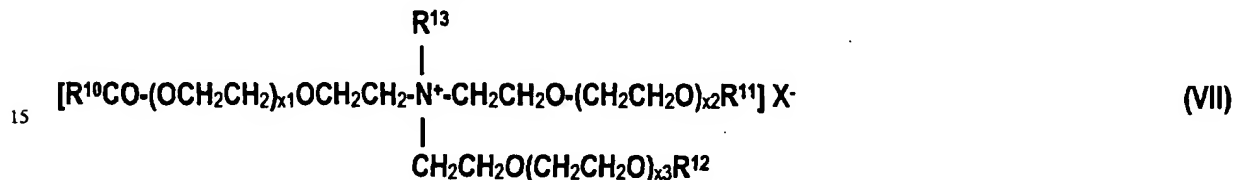
Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VI),

$R^9O-[G]_p$ (VI)

in der R^9 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VI) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^9 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftren-

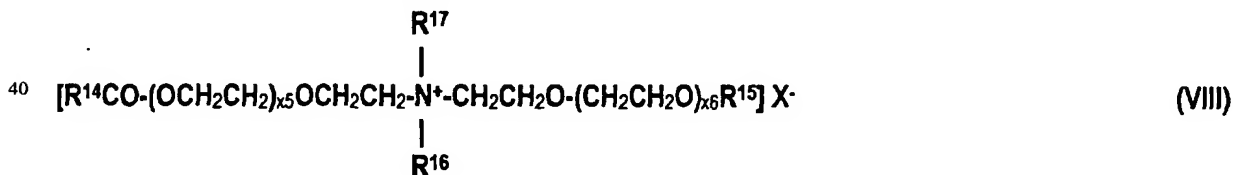
nung von technischem C₈-C₁₂-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können. Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Ox-
 bzw. Alkenylrest R⁹ kann sein ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoff-
 5 atomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalko-
 hol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylal-
 kohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden
 können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Typische Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere Tetraalkylammoniumverbindungen, wie beispielsweise
 Dimethyldistearylammmoniumchlorid oder Hydroxyethyl Hydroxycetyl Dimmonium Chloride (Dehyquart E) oder aber
 10 Esterquats. Hierbei handelt es sich beispielsweise um quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VII),



in der R¹⁰CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff
 20 oder R¹⁰CO, R¹³ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O)_{x4}H-Gruppe, x₁, x₂ und x₃ in
 Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, x₄ für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat
 steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis
 von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure,
 Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispiels-
 25 weise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kokosfettsäuren
 und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C_{12/18}-Fettsäureschnitte einge-
 setzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von
 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein
 Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevor-
 30 zugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Vereste-
 rungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus
 anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VII) als besonders
 vorteilhaft erwiesen, in der R¹⁰CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R¹⁰ für R¹⁰CO, R¹² für Wasser-
 stoff, R¹³ für eine Methylgruppe, (x₁ + x₂ + x₃) für 0 und X für Methylsulfat steht.

35 Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Ester-
 salze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (VIII) in Betracht,



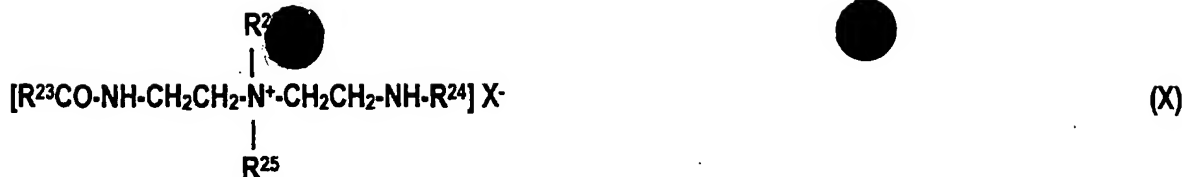
45 in der R¹⁴CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁵ für Wasserstoff oder R¹⁴CO, R¹⁶ und R¹⁷ unabhän-
 gig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, x₅ und x₆ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X
 für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihy-
 droxypropyldialkylaminen der Formel (IX) zu nennen,



55 in der R¹⁸CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁹ für Wasserstoff oder R¹⁸CO, R²⁰, R²¹ und R²² un-
 abhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, x₁ und x₈ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12
 60 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und
 die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (X) folgen,



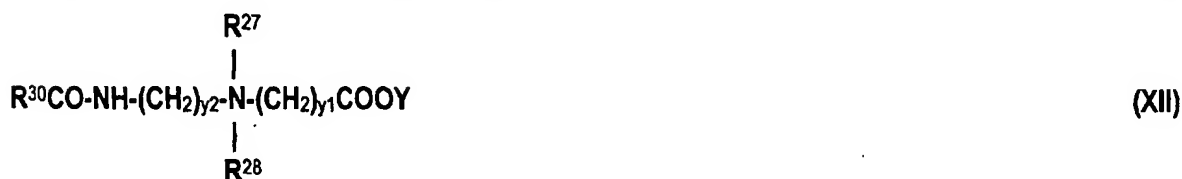
in der R^{23}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{24} für Wasserstoff oder R^{23}CO , R^{25} und R^{26} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Bezeichnung Incroquat® (Croda) im Markt erhältlich.

Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinat, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (XI) folgen,



in der R^{27} für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{28} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{29} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $y1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (XII) folgen,



in der R^{30}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, $y2$ für Zahlen von 1 bis 3 steht und R^{27} , R^{28} , $y1$ und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemittel können des weiteren zusätzliche anorganische und organische Buildersubstanzen enthalten, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe kristalline Schichtsilicate, amorphe Silicate und – soweit zulässig – auch Phosphate, wie z. B. Tripolyphosphat zum Einsatz kommen. Die Menge an Co-BUILDER ist dabei auf die bevorzugten Mengen an Phosphaten anzurechnen.

Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokrystallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12} - C_{14} -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als $10 \mu\text{m}$ (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbe-

sondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Silicatsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline Schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{Na}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0164514 A1 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 23 34 899 A1, EP 0026529 A1 und DE 35 26 405 A1 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z. B. solche der allgemeinen Formeln

(OH) $_4$ Si $_{8-y}$ Al $_y$ (Mg $_x$ Al $_{4-x}$)O $_{20}$ Montmorillonit

(OH) $_4$ Si $_{8-y}$ Al $_y$ (Mg $_{6-z}$ Li $_z$)O $_{20}$ Hectorit

(OH) $_4$ Si $_{8-y}$ Al $_y$ (Mg $_{6-z}$ Al $_z$)O $_{20}$ Saponit

mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A1 und EP 0028432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na $_2$ O : SiO $_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 A1 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Triphosphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB 9419091 A1 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine

und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0232202 A1, EP 0427349 A1, EP 0472111 A1 und EP 0542496 A1 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16113, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 196 00 018 A1. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP 0150930 A1 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE 43 00 772 A1 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE 42 21 381 C2 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 A1 und DE 44 17 734 A1 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0280223 A1 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilicat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Entschäumer, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe und dergleichen enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaissäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHt), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOST), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole,

insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 A1 und DE 196 16 767 A1 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0525239 A1 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyl-
 5 lactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder Nacylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 A1 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls
 10 bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 A1 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0446982 B1 und EP 0453 003 B1 bekannten Sulfonimine und/oder
 15 bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 A1 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ru-
 20 thenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 A1 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 A1 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0272030 A1 beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0693550 A1 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0392592 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0443651 B1 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0458397 A1, EP 0458398 A1, EP 0549271 A1, EP 0549272 A1, EP 0544490 A1 und EP 0544519 A1 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und
 25 Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 A1 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw.
 35 lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergraunungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet
 40 sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch
 45 wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen
 50 und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%
 55 betragen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch
 60 der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_4), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergraunungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur
 65 geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxyme-

thylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlor-2-styryl)-4'-(2-sulfo-2-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Als schmutzabweisende Polymere ("soll repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d. h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppen-haltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Die festen Zubereitungen können des weiteren Sprengmittel enthalten. Hierunter sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z. B. in J. Pharm. Sci. 61 (1972) oder Römpf Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Zu den bevorzugten Sprengmitteln gehören Polysaccharide, wie z. B. natürliche Stärke und deren Derivate (Carboxymethylstärke, Stärkeglycolate in Form ihrer Alkalisalze, Agar Agar, Guar Gum, Pektine usw.), Cellulosen und deren Derivate (Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose), Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyurethane, Polyethylenglycole sowie gaserzeugende Systeme. Weitere Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugeben sein können, sind beispielsweise den Druckschriften WO 98/40462 (Rettenmeyer), WO 98/55583 und WO 98/55590 (Unilever) und WO 98/40463, DE 197 09 991 und DE 197 10 254 (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxylethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch anorganische Salze als Füll- bzw. Stilmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Beispiele

Herstellbeispiel. 10.000 kg eines wäßrigen Slurries bestehend aus 0,5 Gew.-% Celluloseether, 5,0 Gew.-% Natriumsilicat, 20,7 Gew.-% Natriumsulfat, 15,8 Gew.-% Natriumcarbonat, 2,0% Polyacryl/methacrylat, 50 Gew.-% Wasser und 6 Gew.-% eines Gemisches aus 80 Gew.-% teilhydriertem Petrolatumwachs mit einem Erstarrungspunkt von 43°C und 20 Gew.-% Ethylendiaminbisstearat wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar in einem Sprühturm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 250°C, im Turmaustritt 98°C) getrocknet. Parallel hierzu wurden 2000 kg einer wäßrigen Lösung, enthaltend 3,7 Gew.-% einer Verdickermischung aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 70 : 30 wurden 4

Stunden bei 25°C quellen gelassen. Zu dieser Lösung wurden 20 Gew.-% eines Polydimethylsiloxan-Entschäumers (Polydimethylsiloxan mit mikrofein dispergierter Kieselsäure) zugesetzt. Man erhielt eine stabile wäßrige Emulsion. In eine Wirbelschichtapparatur (SKET-Anlage) mit einem kreisrunden Wirbelschichtboden, durch den Trocknungsluft mit ca. 20.000 m³ Luft/h mit einer Temperatur von 140°C strömte, wurden pro Stunde kontinuierlich 650 kg des hergestellten pulverförmigen Vorprodukts über eine Feststoffdosierung eingespeist und auf dieses pulverförmige Vorprodukt kontinuierlich 350 kg pro Stunde der zuvor hergestellten wäßrigen Silicon-Emulsion aufgedüst. Die Temperatur in der Wirbelschicht über dem Wirbelschichtboden betrug 85°C, die Abluft 79°C. Man erhielt ein Granulat mit folgender Zusammensetzung: 13 Gew.-% Petrolatum (Weichwachs), 2 Gew.-% Ethylendiaminbisstearat (Hartwachs), 3 Gew.-% Silicon und ad 100 Gew.-% Trägermaterialien. Das Produkt besaß ein Schüttgewicht von 800 g/l und eine Kornverteilung, bei der 95 Gew.-% der Teilchen einen mittleren Durchmesser unterhalb von 1,5 mm aufwies. Das Produkt zeigte eine sehr gute Rieselfähigkeit und hatte praktisch keinerlei Staubanteile.

Anwendungstechnische Versuche. Das hergestellte Entschäumergranulat wurde in einer Menge von 1,5 Gew.-% durch einfaches Vermischen in eine pulverförmige Universalwaschmittelrezeptur mit 8 Gew.-% Natrium-Alkylbenzolsulfonat, 10 Gew.-% Alkylethoxylat, 1,5 Gew.-% Seife, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 20 Gew.-% Zeolith, 3 Gew.-% Natriumsilicat, 20 Gew.-% Natriumperborat, 2 Gew.-% Tetraacetylenhydramin (TAED), 0,5 Gew.-% Protease, Rest auf 100 Gew.-% Natriumsulfat und Wasser eingearbeitet. Das erhaltene Waschmittel wies einwandfreies Schaumverhalten sowohl bei 30°C als auch bei 40°C, 60°C und 95°C auf.

Patentansprüche

1. Entschäumergranulate für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend
 - (a) mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C,
 - (b) mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C.
 - (c) Silicone und
 - (d) Trägermaterialien.
2. Entschäumergranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weichwachse (Komponente a) Petrolate oder deren Hydrierprodukte enthalten.
3. Entschäumergranulate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hartwachse (Komponente b) Bisamide, Fettsäuren, Fettalkohole, Carbonsäureester und/oder Paraffinwachse enthalten.
4. Entschäumergranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silicone (Komponente c) Polydiorganosiloxane enthalten.
5. Entschäumergranulate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - (a) 5 bis 25 Gew.-% mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50°C,
 - (b) 1 bis 10 Gew.-% mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C.
 - (c) 1 bis 10 Gew.-% Silicone und
 - (d) ad 100 Gew.-% Trägermaterialien enthalten.
6. Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, bei dem man Silicone in Form wäßriger Emulsionen auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Weichwachsen, Hartwachsen und Trägermaterialien aufbringt und die Produkte gleichzeitig in der Wirbelschicht trocknet und granuliert.
7. Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, bei dem man wäßrige Zubereitungen von Weichwachsen, Hartwachsen, Siliconen und Trägermaterialien sprühtrocknet.
8. Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, bei dem man wäßrige Zubereitungen von Weichwachsen, Hartwachsen, Siliconen und Trägermaterialien im Fließbett trocknet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Gutkornfraktion mit einem Korndurchmesser im Bereich von 0,4 bis 1,5 mm herstellt.
10. Verwendung von Entschäumergranulaten nach Anspruch 1 zu Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: Small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.